

## Abstract of CN1147420

The said molecular sieve has the anhydrous chemical expression of  $a\text{RF}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot d\text{SiO}_2$ , where a being 0.01-0.25, b being 0.005-0.02, c being 0.2-1.0 and d being 35-120. In the composition of molecular sieve, the RE element is contained inside molecular sieve crystal and the phosphorous combines chemically with aluminium in molecular sieve skeleton. The adsorption weight ratio of n-hexane to cyclohexane is 1 to 4-5. When used in high-temp inversion of hydrocarbons, the said molecular sieve has excellent water and thermal stability of activity and good selectivity to low-carbon alkene product.

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01J 27/14

B01J 23/10



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95116458.9

[43]公开日 1997年4月16日

[11] 公开号 CN 1147420A

[22]申请日 95.10.6

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 傅 维 舒兴田 何鸣元 闵恩泽

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 邓 颐

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 具有MFI结构含磷和稀土的分子筛

[57]摘要

一种含磷和稀土并具有 MFI 结构的分子筛, 其无水化学组成表达式 (以氧化物摩尔比计) 为:

$a\text{RF}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot d\text{SiO}_2$

其中  $a=0.01\sim0.25$ 、 $b=0.005\sim0.02$ 、 $c=0.2\sim1.0$ 、 $d=35\sim120$ ; 其 X 光衍射谱图如表 1 所示; 其组成中的稀土包容在分子筛晶内; 其组成中的磷与分子筛骨架中的铝化学结合; 其对正己烷和环己烷的吸附重量比为 4~5, 在用于烃类高温转化反应时该分子筛具有优异的水热活性稳定性和良好的低碳烯烃产物选择性。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种含有磷及稀土并具有MFI结构的分子筛, 其特征在于其无水化学组成表达式(以氧化物的摩尔比计)为:  $a\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot d\text{SiO}_2$ , 其中  $a = 0.01 \sim 0.25$ ,  $b = 0.005 \sim 0.02$ ,  $c = 0.2 \sim 1.0$ ,  $d = 35 \sim 120$ ; 其X光衍射谱图如表1所示; 其组成中的稀土包容在分子筛晶内; 其组成中的磷与分子筛骨架中的铝化学结合; 其对正己烷和环己烷的吸附重量比为4~5.

2. 按照权利要求1所述的分子筛, 其特征在于其组成中的稀土来自分子筛合成时所使用的含稀土的八面沸石晶种.

3. 按照权利要求1所述的分子筛, 其特征在于该分子筛在 $^{27}\text{Al}$  NMR谱中具有化学位移为55 ppm和39ppm的谱峰, 在 $^{31}\text{P}$  NMR谱中具有化学位移为-29ppm的谱峰.

4. 按照权利要求1所述的分子筛, 其特征在于其组成中的磷均匀分布在分子筛晶相中.

5. 权利要求1分子筛的制备方法, 其特征在于它包括下列步骤: 以含稀土的八面沸石为晶种, 使由水玻璃、铝盐、无机酸和水组成的反应物体系进行晶化反应; 将所得晶化产物离子交换成铵型; 用氟硅酸对其进行脱铝; 用磷-铝活化剂在水蒸汽并高温的气氛下对其进行活化处理.

6. 按照权利要求5所述的制备方法, 其特征在于所说的晶化反应是以含稀土2~27%、钠 $\leq 0.7\%$ (均以氧化物重量计)的选自REY、REHY或REX之一的沸石为晶种, 将晶种均匀地分散在由水玻璃、铝盐、无机酸和水组成的、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 \sim 120$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 15$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20 \sim 100$ (均为摩尔比)的胶态体系中, 在130~200℃下静置12~60小时完成的.

7.按照权利要求5所述的制备方法,其特征在於所说的离子交换是将晶化产物、硫酸铵与水按照1: 0.2~1.0: 5~20的重量比在50~90℃下进行0.5~2.0小时。

8.按照权利要求5所述的制备方法,其特征在於所说的脱铝是将铵型晶化产物、氟硅酸与水按照1: 0.05~0.30: 3~20的重量比在40~90℃下反应1~5小时完成的。

9.按照权利要求5所述的制备方法,其特征在於所说的活化处理是将脱铝后的晶化产物与磷-铝活化剂按照1.0: 0.05~0.80的重量比混合均匀、90~130℃干燥0.3~6小时、350~700℃水蒸汽气氛下反应0.5~3小时。

10.按照权利要求9所述的制备方法,其特征在於所说的磷-铝活化剂是由选自拟薄水铝石或氢氧化铝的铝源与磷酸按照 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ =1.0: 0.1~40的重量比组成的。

# 说明书

## 具有MFI结构含磷和稀土的分子筛

本发明是关于一种具有MFI结构的分子筛。更具体地说，本发明是关于一种含磷和稀土元素的具有MFI结构的分子筛。

具有MFI结构(1978年由International Union for Pure and Applied Chemistry推荐的结构类型符号)的沸石，如ZSM-5，自问世以来就以其独特的孔道结构带来的择形性能而被广泛应用于烃类的各种催化转化反应中。在不断开发其新用途的同时，人们对其合成方法进行了各种改进，如采用更廉价的有机模板剂、用醇等其它有机物来替代有机胺、用无机原料取代有机原料(无胺合成)等等。另一方面，人们对其性能的改进也做了大量工作以使其能适应某些特定的工艺过程。

USP 4, 399, 059 中用磷酸氢铵或磷酸二氢铵与 $\text{NH}_4$ -ZSM-5混合并烘干后，经 $500^\circ\text{C}$ 焙烧制成磷改性的ZSM-5沸石。该沸石用于二甲苯异构化反应时可显著改善其对位产物的选择性。

USP 4, 578, 371 中将固体磷酸铝加入到由水、二氧化硅源、碱金属氢氧化物和铝化合物组成的反应混合物中，在无外加有机化合物的条件下 $95\sim 230^\circ\text{C}$ 晶化反应，直接合成出了含磷的ZSM-5沸石。

USP 4, 605, 637 中公开了一种用磷酸铝处理硅铝比70以上的高硅ZSM-5类沸石以达到提高其酸性催化活性目的的水热方法，即在 $80\sim 370^\circ\text{C}$ 下使沸石与活化量的磷酸铝在含水的液体介质存在下接触，使铝原子迁移到沸石中以提高其裂化活性。

USP 5, 171, 921 中涉及到一种用磷改性的 ZSM-5 沸石。该 ZSM-5 沸石具有 20~60 的表面硅铝比, 用磷化合物浸渍后经 500~700℃ 水蒸汽处理可使以该沸石为活性组分的催化剂用于  $C_3$ ~ $C_{20}$  烃转化成  $C_2$ ~ $C_5$  烯烃的反应时, 具有比以表面硅铝比大于 60 的 HZSM-5 为活性组分的不含磷催化剂更高的活性。

虽然上述磷改性的 ZSM-5 沸石可提高以该沸石为活性组分的催化剂的活性, 但在某些反应过程, 特别是在那些涉及高温及水蒸汽气氛, 如催化裂化或裂解、催化剂水热再生等过程中, ZSM-5 沸石会发生脱铝而导致活性逐渐下降。

USP 4, 302, 622 涉及到一种可同时含磷和稀土的沸石, 该沸石具有至少 12 的硅铝比, 1~12 的限制性指数, 用含稀土化合物和含磷化合物依次处理后可使稀土和磷沉积在沸石表面。以该沸石为活性组分的催化剂在有机化合物的转化过程中显示了良好的二烷基苯的 1,4-异构体的选择性。

另外, USP 5, 080, 878 中采用了氟硅酸盐, 特别是氟硅酸铵处理  $NH_4$ -ZSM-5 沸石使其表面富集硅, 以降低沸石外表面的活性。

本申请人的 USP 5, 232, 675 中公开了一种含稀土的具有五元环结构的高硅沸石, 该沸石的无水化学组成表达式(以氧化物摩尔比计)为  $XRE_2O_3 \cdot YNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ZSiO_2$ , 其中  $X = 0.01\sim 0.30$ ,  $Y = 0.4\sim 1.0$ ,  $Z = 20\sim 60$ , 它对正己烷与环己烷的吸附量的比值为 HZSM-5 的 2~4 倍, 因而它具有比 ZSM-5 沸石更狭窄的孔道。该沸石是以含稀土 2~27%、钠  $\leq 0.7\%$  (均以氧化物重量计) 的选自 REY、REHY 或 REX 之一的沸石为晶种, 将晶种均匀地分散在由水玻璃、铝盐、无机酸和水组成的、 $SiO_2/Al_2O_3 =$

30~120、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\sim 15$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20\sim 100$  (均为摩尔比)的胶态体系中, 在  $130\sim 200^\circ\text{C}$ 、最好  $160\sim 190^\circ\text{C}$  下静置晶化反应  $12\sim 60$  小时, 最好  $16\sim 30$  小时而制备成的。与 ZSM-5 沸石相比, 该沸石具有更好的催化活性及水热稳定性。

本发明的目的是在上述现有技术的基础上提供一种能够在高温水蒸汽条件下具有优异水热活性稳定性的分子筛。

本发明的另一个目的是提供一种上述分子筛的制备方法。

本发明提供的是一种含有磷和稀土并具有 MFI 结构的分子筛, 其无水化学组成表达式 (以氧化物的摩尔比计) 为:  $a\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot d\text{SiO}_2$ , 其中  $a = 0.01\sim 0.25$ 、 $b = 0.005\sim 0.02$ 、 $c = 0.2\sim 1.0$ 、 $d = 35\sim 120$ ; 其 X 光衍射谱图如表 1 所示; 其组成中的稀土包容在分子筛晶内; 其组成中的磷与分子筛骨架中的铝化学结合; 其对正己烷和环己烷的吸附重量比为  $4\sim 5$ 。该分子筛是由下列步骤制备得的: 以含稀土的八面沸石为晶种, 使由水玻璃、铝盐、无机酸和水组成的反应物体系进行晶化反应; 将所得晶化产物离子交换成铵型; 用氟硅酸对其进行脱铝; 用磷-铝活化剂在水蒸汽并高温的气氛下对其进行活化处理。

按照本发明提供的含有磷和稀土并具有 MFI 结构的分子筛, 它具有如下特征:

1. 其无水化学组成表达式 (以氧化物的摩尔比计) 为:

其中:  $a\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot b\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{P}_2\text{O}_5 \cdot d\text{SiO}_2$   
 $a = 0.01\sim 0.25$ ;  
 $b = 0.005\sim 0.02$ ;  
 $c = 0.2\sim 1.0$ ;  
 $d = 35\sim 120$ 。

2. 其X光衍射图如表1所示。表中各符号所表示的相对强度值如下: VS: 80~100%; S: 60~80%; M: 40~60%, W: 20~40%, VW: <20%。

表1

d 值( $\times 10^{-1}$ 纳米)	I/I <sub>0</sub>
11.2 $\pm$ 0.2	VS
10.1 $\pm$ 0.2	M
9.8 $\pm$ 0.2	VW
3.85 $\pm$ 0.04	VS
3.81 $\pm$ 0.04	S
3.75 $\pm$ 0.04	W
3.72 $\pm$ 0.04	M
3.65 $\pm$ 0.04	M
3.60 $\pm$ 0.04	W

3. 其组成中的稀土包容在分子筛晶内, 该稀土来自分子筛合成时所使用的含稀土的八面沸石晶种。

4. 其组成中的磷与分子筛骨架中的铝化学结合, 该分子筛在<sup>27</sup>Al NMR谱中不但具有对应于Al(4Si)配位(即Al原子通过氧与四个Si原子形成四面体结构)的、化学位移为55ppm的谱峰, 而且具有对应于Al(4P)配位(即Al原子通过氧与四个P原子形成四面体结构)的、化学位移为39ppm的谱峰; 该分子筛在<sup>31</sup>P NMR谱中则具有对应于P(4Al)配位(即存在着PO<sub>4</sub>四面体与相邻AlO<sub>4</sub>四面体的相互作用)的、化学位移为-29ppm的谱峰, 如图1所示。



而且, 该分子筛组成中的磷均匀地分布在分子筛晶相中, 透射电镜-能量色散谱(TEM-EDS)的分析结果表明在任意单一晶体颗粒中的磷含量与分子筛体相中的磷含量相近。

5. 其对正己烷与环己烷的吸附重量比为4~5。在吸附温度40℃、吸附时间3小时、吸附相对压力 $P/P_0=0.20\sim0.25$ 的条件下, 该分子筛对正己烷的吸附量为98~105毫克/克, 对环己烷的吸附量为20~25毫克/克。这一4~5的吸附重量比值明显地高于ZSM-5沸石相应的该比值2~2.5。

按照本发明提供的方法, 该含磷和稀土并具有MFI结构的分子筛是通过下列步骤制备得的:

1. 按照USP 5, 232, 675中所述的方法进行晶化反应: 以含稀土2~27%、钠 $\leq 0.7\%$ 、(均以氧化物重量计)的选自REY、REHY或REX之一的沸石为晶种, 将晶种均匀地分散在由水玻璃、铝盐、无机酸和水组成的、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\sim120$ 、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\sim15$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20\sim100$  (均为摩尔比)的胶态体系中, 在130~200℃、最好160~190℃下静置晶化反应12~60小时, 最好16~30小时。

所用的REY沸石晶种的制备方法如下: 将NaY沸石与 $\text{RECl}_3$ 溶液按照沸石(灼基):  $\text{RECl}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$ 为1: 0.01~1.0: 10~100, 最好为1: 0.1~0.5: 20~50的重量比在50~150℃, 最好60~120℃下交换0.2~2.0小时, 过滤, 滤饼在400~600℃流动的干空气或100%水蒸汽中焙烧0.5~4.0小时。焙烧后的沸石可重复上述交换、焙烧。

所用的REHY沸石晶种的制备方法如下: 将NaY沸石与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液按照沸石(灼基):  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :  $\text{H}_2\text{O}$ 为

1: 0.2~4.0: 10~40, 最好为 1: 0.8~2.0: 20~30 的重量比在 50~150℃, 最好 80~120℃ 下交换 0.2~2.0 小时, 过滤。该交换、过滤步骤可重复 1~2 次。滤饼在流动干空气中 400~600℃ 焙烧 0.5~4.0 小时。焙烧后的沸石与  $\text{RECl}_3$  溶液按照沸石(灼基):  $\text{RECl}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$  为 1: 0.05~1.0: 10~100 最好 1: 0.2~0.8: 20~50 的重量比在 50~150℃, 最好 80~120℃ 下交换 0.2~2.0 小时, 过滤。滤饼可以在流动干空气中 400~600℃ 焙烧 0.5~4.0 小时, 也可不焙烧。

所用的 REX 沸石晶种的制备方法如下: 将 NaX 沸石与  $\text{RECl}_3$  溶液按照沸石(灼基):  $\text{RECl}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$  为 1: 0.01~1.0: 10~100, 最好 1: 0.1~0.6: 20~60 的重量比在 50~150℃, 最好 60~120℃ 下交换 0.2~2.0 小时, 过滤, 滤饼在 400~550℃ 流动的干空气或 100% 水蒸汽中焙烧 0.5~4.0 小时。焙烧后的沸石可重复上述交换、焙烧。

上述含稀土的八面沸石晶种的用量以晶种中所含  $\text{RE}_2\text{O}_3$  与胶态体系中所含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比为 0.01~0.40 为宜。

所用的铝盐选自硫酸铝、三氯化铝或磷酸的铝盐:  $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 。

所用的无机酸选自磷酸、硫酸、盐酸或硝酸。无机酸的用量应使反应体系的 pH 为 10~12。

由该晶化反应所得到的晶化产物具有下列重量组成:  $\text{RE}_2\text{O}_3$  0.1~2.5%,  $\text{Na}_2\text{O}$  2.0~3.5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5.2~6.0%,  $\text{SiO}_2$  89.5~91.5%。

2. 离子交换转为铵型: 按照晶化产物:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ :  $\text{H}_2\text{O}$  为 1: 0.2~1.0: 5~20, 最好为 1: 0.3~0.7: 10~15 的重量比在 50~90℃, 最好 60~80℃ 下交换 0.5~2.0 小时, 最好 1.0~1.5 小时。

转为铵型的晶化产物中 $\text{Na}_2\text{O}$ 的含量将降至0.1重%以下。

3. 脱铝: 将转为铵型的晶化产物与氟硅酸水溶液按照晶化产物:  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ :  $\text{H}_2\text{O}$  为 1: 0.05~0.30: 3~20, 最好为 1: 0.10~0.20: 5~10 的重量比在 40~90℃, 最好 60~80℃ 下反应 1~5 小时, 最好 2~4 小时。

脱铝后的晶化产物中骨架硅铝摩尔比将达到 40~120。

4. 活化: 将脱铝后的晶化产物与磷-铝活化剂按照 1: 0.05~0.80 的重量比混合均匀, 90~130℃ 干燥 0.3~6 小时, 350~700℃, 最好 450~600℃ 的水蒸汽气氛下反应 0.5~3 小时。

其中所说的磷-铝活化剂是由选自拟薄水铝石或氢氧化铝的铝源与磷酸按照  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  = 1.0: 0.1~40 的重量比组成的。

用上述方法制备得的本发明提供的含磷和稀土并具有 MFI 结构的分子筛具有优于常规 HZSM-5 沸石的水热稳定性。例如经 800℃、100% 水蒸汽处理 2 小时后, 常规 HZSM-5 沸石在  $2\theta$  为 24.30~24.40° (CuK $\alpha$  靶) 位置的衍射由原来的单一峰变为了双峰, 其晶型也由原来的立方晶系转变为单斜晶系; 6. 本发明提供分子筛的衍射图、晶型却均保持不变。图 2 是 HZSM-5 沸石与本发明提供分子筛于 800℃、100% 水蒸汽 2 小时处理前、后的 X 光衍射结果, 其中 a 与 b 分别是 HZSM-5 沸石水热处理前、后的谱线; c 与 d 分别是本发明提供分子筛水热处理前、后的谱线。

本发明提供的分子筛可用作多种烃类转化反应催化剂的活性组分, 特别适用于那些涉及高温水蒸汽条件的反应过程。例如, 在以多产低碳烯烃或低碳异构烯烃等为目的的石

油烃催化裂解或催化裂化等反应中, 含该分子筛的催化剂显示出了活性稳定性好、目的产物选择性高的特点。

图1是本发明提供分子筛的 $^{31}\text{P}$  NMR谱图。

图2是ZSM-5沸石与本发明提供分子筛水热处理前、后的X光衍射图(局部)。

下面的实例将对本发明予以进一步的说明, 但并不因此而限制本发明。

实例中用以做晶种的REY沸石是这样制备的: 取硅铝比(摩尔比)为5.0(X光衍射法测定)的NaY沸石150克(灼基)分散在3150克1.5重%  $\text{RECl}_3$  (其中含 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  49重%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  24重%)溶液中, 搅拌下 $90^\circ\text{C}$ 离子交换30分钟, 过滤后的滤饼在 $550^\circ\text{C}$ 干空气中焙烧2小时, 重复上述交换-焙烧一次即得 $\text{RE}_2\text{O}_3$ 含量为18.2重%的REY。

实例中分子筛的化学组成中钠、铝与硅是用化学法测得的, 稀土和磷是用X光萤光法测得的。

### 实例1

将150克REY晶种均匀分散在11.3公斤含3.5重%  $\text{Na}_2\text{O}$ 和11.1重%  $\text{SiO}_2$ 的水玻璃中, 搅拌下加入1300克含2.5重%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的硫酸铝溶液, 用20重%的硫酸将体系pH调至11.5使之形成凝胶。该凝胶在 $180^\circ\text{C}$ 下晶化16小时, 过滤, 水洗得到晶化产物。

取上述制得的晶化产物1000克, 加入8重%的硫酸铵水溶液6250克, 搅拌下 $60^\circ\text{C}$ 离子交换1小时, 过滤, 水洗, 重复上述交换过程一次得到铵型晶化产物。

取100克铵型晶化产物，加入0.5重%的氟硅酸水溶液1600克，搅拌下50℃脱铝反应5小时。

在上述脱铝后的晶化产物中加入由拟薄水铝石和磷酸组成的、含4.4重% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的磷-铝活化剂8.4克及40克水，将其混合均匀， $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 干燥4小时，600℃水蒸汽气氛下反应1.5小时，所得产物即本发明提供的分子筛。

该分子筛的无水化学组成为：

$0.11\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 0.02\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.26\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 37.6\text{SiO}_2$ ；其X光衍射数据如表2所示；该分子筛对正己烷与环己烷的吸附量分别为100.1毫克/克和23.9毫克/克；该分子筛体相中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量为1.55重%、随机取出的三个单一晶体颗粒中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量分别为1.40重%、1.43重%和1.47重% (TEM-EDS法测)。

表 2

d 值 ( $\times 10^{-1}$ 纳米)	$I/I_0, \times 100$
11.19	85
10.04	51
9.78	16
9.02	4
7.45	2
6.71	8
6.37	14
6.00	18
5.71	15
5.37	4
5.14	3
5.04	7
4.981	8
4.618	7
4.365	9
4.264	15
4.090	2
4.009	7
3.856	100
3.814	73
3.751	36
3.718	50
3.649	28
3.595	4
3.486	6
3.442	12
3.354	9
3.310	11
3.246	4
3.185	3
3.139	3
3.051	12

## 实例2

取实例1中制得的铵型晶化产物100克, 加入1.25重% 氟硅酸水溶液1000克, 搅拌下70℃脱铝反应3小时。

在上述脱铝后的晶化产物中加入由氢氧化铝粉和磷酸组成的、含1.45重%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的磷-铝活化剂16.8克及70克水, 将其混合均匀, 120±10℃干燥5小时, 550℃水蒸汽气氛下反应2小时, 所得产物即本发明提供的分子筛。

该分子筛的无水化学组成为:

$0.08\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 0.01\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.57\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50.9\text{SiO}_2$ ; 其X光衍射数据与表2类似; 其对正己烷与环己烷的吸附量分别为99.7毫克/克和23.7毫克/克; 该分子筛体相中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量为2.50重%, 随机取出的三个单一晶体颗粒中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量分别为2.17重%、2.21重%和2.29重%。

## 实例3

取实例1中制得的铵型晶化产物185克, 加入3.2重% 氟硅酸水溶液925克, 搅拌下60℃脱铝反应4小时。

在上述脱铝后的晶化产物中加入由拟薄水铝石和磷酸组成的、含5.0重%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的磷-铝活化剂37.3克及90克水, 将其混合均匀, 120±10℃干燥6小时, 500℃水蒸汽气氛下反应2小时, 所得产物即本发明提供的分子筛。

该分子筛的无水化学组成为:

$0.05\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 0.01\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.79\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 52.0\text{SiO}_2$ ; 其X光衍射数据与表2类似; 其对正己烷与环己烷的吸附量分别为99.6毫克/克

和23.2毫克/克; 该分子筛体相中 $P_2O_5$ 含量为3.37重%, 随机取出的三个单一晶体颗粒中 $P_2O_5$ 的含量分别为3.00重%、3.03重%和3.10重%。

#### 实例4

取实例1中制得的铵型晶化产物100克, 加入1.25重%氟硅酸水溶液1000克, 搅拌下70℃脱铝反应3小时。

在上述脱铝后的晶化产物中加入由拟薄水铝石和磷酸组成的、含3.0重% $Al_2O_3$ 的磷-铝活化剂25.1克及80克水, 将其混合均匀, 120±10℃干燥5小时, 450℃水蒸汽气氛下反应2.5小时, 所得产物即本发明提供的分子筛。

该分子筛的无水化学组成为:

$0.10RE_2O_3 \cdot 0.01 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 0.95 P_2O_5 \cdot 41.8 SiO_2$ ; 其X光衍射数据与表2类似; 其对正己烷与环己烷的吸附量分别为98.9毫克/克和20.9毫克/克; 该分子筛体相中 $P_2O_5$ 含量为4.86重%, 随机取出的三个单一晶体颗粒中 $P_2O_5$ 的含量分别为4.37重%、4.41重%和4.50重%。

#### 实例5

取实例1中制得的铵型晶化产物205克, 加入2.5重%氟硅酸水溶液1640克, 搅拌下70℃脱铝反应3小时。

在上述脱铝后的晶化产物中加入由拟薄水铝石和磷酸组成的、含4.4重% $Al_2O_3$ 的磷-铝活化剂30.5克及80克水, 将其混合均匀, 100±10℃干燥20分钟, 500℃自身水蒸汽气氛中反应2小时, 所得产物即本发明提供的分子筛。



该分子筛的无水化学组成为:

$0.06\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 0.07\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.80\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 66.9\text{SiO}_2$ ; 其X光衍射数据与表2类似; 其对正己烷与环己烷的吸附量分别为101.1毫克/克和21.1毫克/克; 该分子筛体相中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量为2.70重%, 随机取出的三个单一晶体颗粒中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量分别为2.43重%、2.50重%和2.52重%。

#### 实例6

取实例1中制得的铵型晶化产物115克, 加入4.6重%氟硅酸水溶液700克, 搅拌下80℃脱铝反应2.5小时。

在上述脱铝后的晶化产物中加入由氢氧化铝粉和磷酸组成的、含1.0重% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的磷-铝活化剂34.8克及50克水, 将其混合均匀, 120±10℃干燥4小时, 400℃水蒸汽气氛下反应3小时, 所得产物即本发明提供的分子筛。

该分子筛的无水化学组成为:

$0.23\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 0.014\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.97\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 117.0\text{SiO}_2$ ; 其X光衍射数据与表2类似; 其对正己烷与环己烷的吸附量分别为100.9毫克/克和22.1毫克/克; 该分子筛体相中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量为1.90重%, 随机取出的三个单一晶体颗粒中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量分别为1.71重%、1.76重%和1.80重%。

#### 比较例1

取5克ZSM-5沸石做为晶种均匀分散在1立升 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量为40.5克/升、 $\text{SiO}_2$ 含量为126.0克/升的水玻璃中, 然后再加入71.6克浓度为33重%的乙胺溶液, 搅拌10分钟后加入43.7克

$\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 7.0 重% 的硫酸铝溶液, 用稀硫酸调体系的 pH 使之形成凝胶, 该凝胶的组成为:  $7.9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70.0 \text{ SiO}_2 \cdot 17.5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 2915 \text{ H}_2\text{O}$ , 在  $135^\circ\text{C}$  下晶化反应 44 小时后过滤、洗涤, 然后用硫酸铵水溶液按照实例 1 中所述的方法将所得晶化产物进行铵交换, 得到硅铝比为 45.8 的铵型 ZSM-5 沸石。

该  $\text{NH}_4$ -ZSM-5 沸石经  $500^\circ\text{C}$  焙烧 2 小时后测得其对正己烷和环己烷的吸附量分别为 104.6 毫克/克和 45.2 毫克/克。

#### 比较例 2

参照比较例 1 的方法制出硅铝比为 76 的铵型 ZSM-5 沸石 96 克, 加入 15 克 22 重% 的磷酸和 100 克水, 混和均匀,  $120 \pm 10^\circ\text{C}$  干燥 2 小时,  $500^\circ\text{C}$  焙烧 2 小时, 即得 P-ZSM-5 沸石。

用 840 克 1.5 重%  $\text{RECl}_3$  溶液对上述 P-ZSM-5 沸石离子交换 3 小时, 过滤后的滤饼于  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  干燥 30 分钟,  $500^\circ\text{C}$  干空气中焙烧 3 小时, 得到化学组成为  $0.09 \text{ RE}_2\text{O}_3 \cdot 0.008 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.94 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 76.0 \text{ SiO}_2$  的 RE-P-ZSM5 沸石。

该沸石对正己烷和环己烷的吸附量分别为 103.7 毫克/克和 44.8 毫克/克。

#### 实例 7

本实例说明本发明提供的分子筛用作烃转化催化剂的活性组分时所表现出的适宜多产异构烯烃的特点。

将硅铝胶 (分步沉淀法制得, 其中  $\text{SiO}_2$  83 重%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  17 重%)、Y 型分子筛分别与实例 3、比较例 1、比较例 2 的分子筛

按80: 10: 10的重量比混合均匀, 喷雾成型后用1重%的硫酸铵溶液于60℃将微球洗至 $\text{Na}_2\text{O} < 0.15$ 重%, 120℃烘干。

上述三催化剂样品分别经760℃、100%水蒸汽老化10小时后在小型提升管催化裂化装置(ARCO装置)上以蜡油A(性能见表3)为原料进行评价。反应条件为: 520℃、剂油比8、空速10时<sup>-1</sup>。反应结果列于表4。

由表4数据可以看出: 本发明分子筛为活性组分的催化剂比常规ZSM5沸石为活性组分的催化剂转化率高4~6个百分点, 重油产率低4~5个百分点, 汽油产率高约3个百分点, 异丁烯及异戊烯的总产率高0.60~0.66个百分点, 这就是说, 本发明提供的分子筛适用于多产异构低碳烯烃的催化裂化过程。

表3

	蜡 油 A	蜡 油 B
馏程, ℃	249~508	262~>544
UOP K值	11.56	12.1
密度(20℃), 克/毫升	0.9249	0.8849
粘度(80℃), 毫米 <sup>2</sup> /秒	52.9	14.02
残炭, 重%	0.20	0.55
硫含量, 重%	0.23	0.16
氮含量, 重%	0.18	0.26
Ni含量, ppm	0.3	0.5
V含量, ppm	<0.1	<0.1

表4

催化剂中所用分子筛	实例4	比较例1	比较例2
物料平衡, 重%			
H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	2.85	2.67	2.70
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	21.19	19.24	20.27
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> 汽油	36.04	32.79	33.49
柴油	19.38	19.78	19.51
重油	15.27	20.60	19.00
焦炭	5.28	4.92	5.03
转化率, 重%	65.35	59.62	61.49
气体产率, 重%			
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	1.11	1.07	1.09
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	9.49	8.43	8.74
总 C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	8.34	8.46	8.40
总 C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	6.86	6.32	6.52
异 C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	3.79	3.41	3.45
异 C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	4.49	4.21	4.23
异 C <sub>4</sub> <sup>=</sup> + 异 C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	8.28	7.62	7.68

## 实例8

本实例说明本发明提供的分子筛用作烃转化催化剂的活性组分时所表现出的良好的重油转化能力和低碳烯烃产物的选择性。

将170公斤高岭土分散在380公斤水中，用30重%的盐酸将其pH调至1.0，加入拟薄水铝石174公斤，混合均匀后70℃老化1小时即得载体浆液。将载体(按干基计)分别与实例2和比较例1的分子筛按照82: 18的重量比混合均匀，喷雾成型后用1重%的硫酸铵溶液将微球洗至 $\text{Na}_2\text{O} < 0.15$ 重%，120℃烘干。

上述二催化剂样品分别经760℃、100%水蒸汽老化10小时后在小型固定流化床催化裂化装置上以蜡油B(性能见表3)为原料进行评价。反应条件为：520℃、剂油比5、空速 $1.0 \text{ h}^{-1}$ 、催化剂装量180克。反应结果列于表5。

由表5数据可以看出：本发明分子筛为活性组分的催化剂比常规ZSM-5沸石为活性组分的催化剂转化率高7个百分点、重油产率低6个百分点、丙烯产率高4个百分点，这就是说，本发明提供的分子筛适用于以生产丙烯为主要目的的催化裂解过程。

表 5

催化剂所用分子筛	实例 2	比较例 1
物料平衡, 重%		
裂化气	52.83	43.81
其中 H <sub>2</sub>	0.66	0.65
CH <sub>4</sub>	2.50	2.71
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.36	1.51
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.05	4.36
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.41	2.36
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	20.99	16.70
异 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3.14	2.04
正 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.09	0.96
正 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - 1	1.87	1.96
异 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - 1	5.10	5.18
顺 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - 2	3.27	3.12
反 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - 2	2.39	2.26
汽油 (C <sub>5</sub> <sup>+</sup> ~220℃)	28.19	30.64
柴油 (221~330℃)	6.73	7.34
重油 (>330℃)	5.90	11.99
焦炭	6.36	6.22
转化率, 重%	88.37	80.62

说明书附图

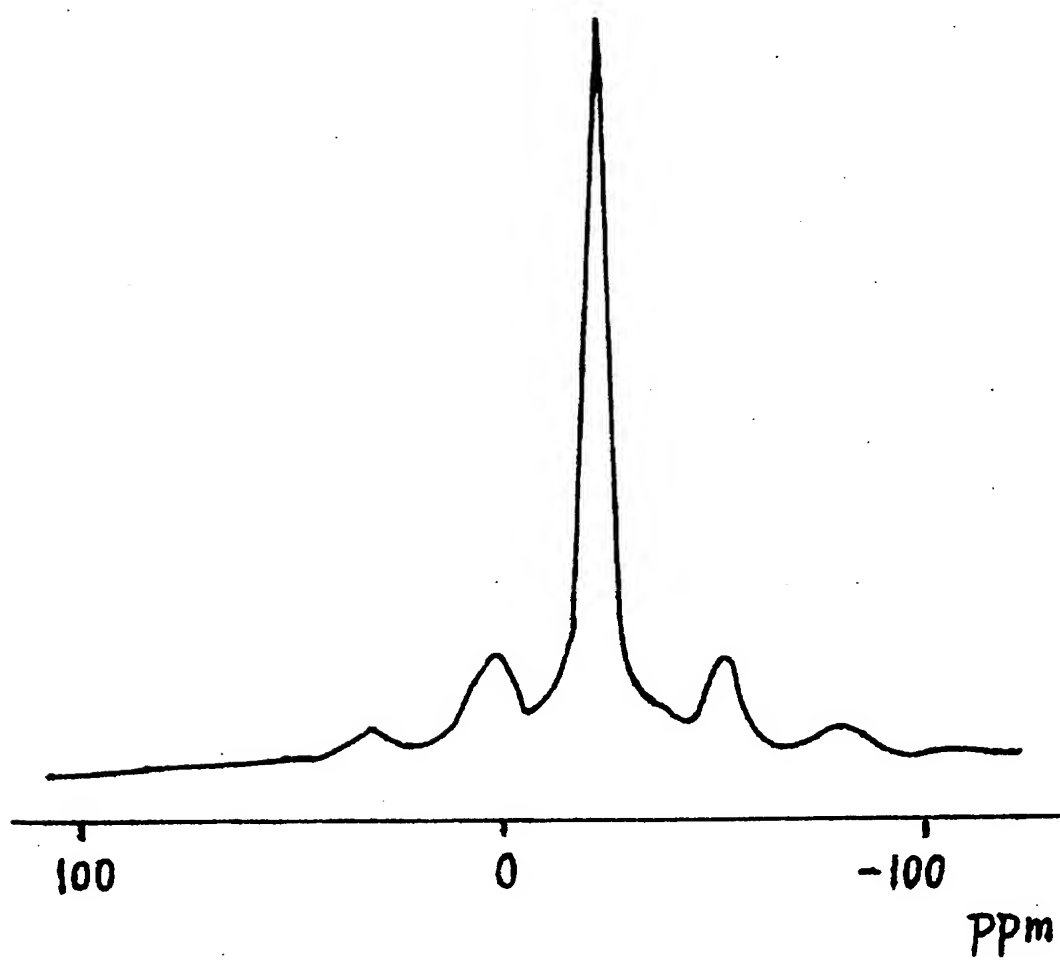
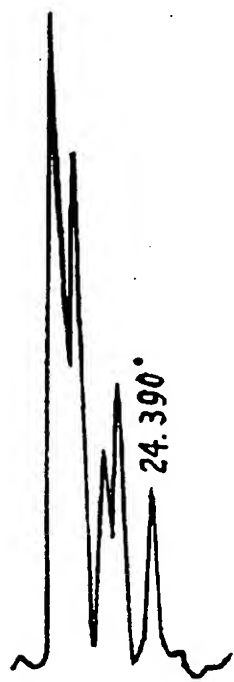
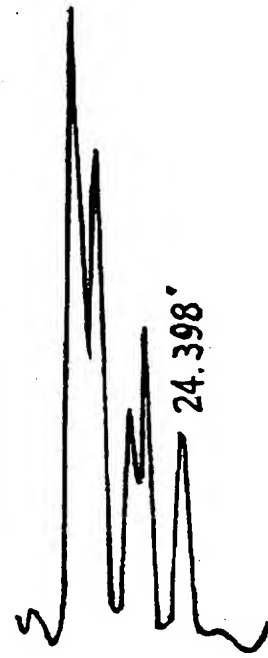


图 1

说明书附图



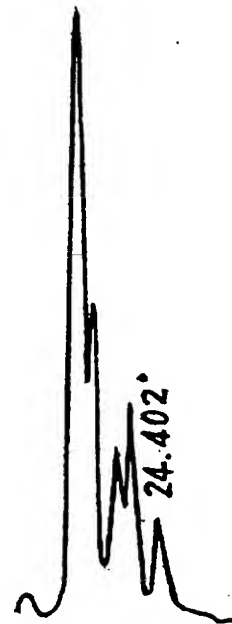
a



c



b



d

图 2